

## Газофазная эпитаксия слоев AlN на наноструктурированном темплайте AlN/Si(100), синтезированном методом реактивного магнетронного распыления

© В.Н. Бессолов,<sup>1</sup> М.Е. Компан,<sup>1</sup> Е.В. Коненкова,<sup>1</sup> Т.А. Орлова,<sup>1</sup> С.Н. Родин,<sup>1</sup> А.В. Соломникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197022 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: lena@triat.mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2024 г.

Принято к публикации 25 апреля 2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света изучены слои AlN, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложке Si(100), на поверхности которой сформированы симметричная V-образная наноструктура с размером элементов < 100 nm (подложка NP-Si(100)) и буферный слой AlN, полученный методом реактивного магнетронного напыления. Показано, что в процессе образования буферного слоя на начальной стадии роста осуществляется переход из симметричного состояния структурированной подложки в асимметричное состояние слоя. Обнаружено, что буферный слой, выращенный методом магнетронного напыления, находится в состоянии сжатия, а слой, выращенный методом газофазной эпитаксии, имеет меньшую величину растяжения, чем слой AlN, полученный непосредственно на NP-Si(100)-подложке. Сделано предположение, что такие текстурные буферные слои после магнетронного напыления содержат гексагональную и кубическую фазы AlN.

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, наноструктурированная подложка кремния, реактивное магнетронное распыление.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58135.296-23

### Введение

В последние годы AlN привлек значительное внимание благодаря своим превосходным свойствам и потенциальным применениям, таким, как ультрафиолетовые светодиоды, акустические резонаторы и устройства силовой электроники [1,2]. Выращивание слоев AlN на Si(111)-подложке предпочтительно из-за низкой стоимости и хорошей доступности Si-подложек, их большой площади, высокой теплопроводности и перспективам интеграции нитрид-галлиевой и кремниевой электроники [3,4]. Подложки Si могут быть легко удалены методом влажного химического травления [5].

Однако выращивание высококачественного AlN на подложках Si является весьма сложной задачей. Во-первых, большое несоответствие решеток (~ 19%) между AlN и Si(111) обычно приводит к высокой плотности пронизывающих дислокаций и начальному растягивающему напряжению. Во-вторых, огромное несоответствие коэффициентов теплового расширения (~ 43%) между AlN и Si приводит к дополнительному растягивающему напряжению во время охлаждения структур от температуры роста до комнатной [6]. Поэтому толщина слоев AlN, выращенных на Si, как правило, была менее 1 μm для предотвращения образования трещин, чего недостаточно для избежания проникновения дислокаций от гетерограницы и улучшения качества AlN.

Важное физическое свойство III-нитридов с гексагональной кристаллической структурой состоит в том, что в гетероструктурах этих соединений слои в направлении вдоль оси симметрии „с“ характеризуются наличием пьезоэлектрической поляризации, что приводит к внутреннему электрическому полю, вызывающему квантовоограниченный эффект Штарка [7], увеличению времени рекомбинации носителей заряда [8] и уменьшению оптического усиления [9].

Если ростовая плоскость слоя расположена под углом к оси „с“, например, как в GaN(10–11) или GaN(11–22), то в том случае формируются полуполярные кристаллы с уменьшенным встроенным электрическим полем [10].

Полуполярные слои GaN(11–22) были выращены методом реактивного магнетронного напыления (RMS) на m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложке при температуре 800°C и после высокотемпературного отжига при температуре 1600°C позволили получить слои с шириной на полувысоте рентгеновской дифракции AlN 0.186°, 0.243° по направлению [11–23] и [1–100] соответственно [11].

В последнее время метод RMS привлекает исследовательский интерес к росту AlN на Si(111), потому что это простой метод эпитаксии при невысоких температурах (около 400°C) [12] и даже при комнатной [13]. Ожидается, что низкая температура роста

даст преимущество RMS перед другими методами (газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений (MOCVD), молекулярно-пучковой эпитаксией) для получения буферных слоев при гетероэпитаксии AlN на Si, поскольку даст возможность понизить взаимную диффузию между Si и Al на гетерогранице [12].

Целью настоящей работы является разработка нового подхода сопряжения наноструктурированной подложки NP-Si(100) с гексагональным слоем AlN за счет применения низкотемпературного метода RMS и высокотемпературного метода MOCVD. Мы не обнаружили публикаций, посвященных росту слоев AlN методом RMS на кремниевых наноструктурированных подложках Si(100).

## 1. Эксперимент

Методами RMS и MOCVD были выращены три типа слоев AlN на подложках NP-Si(100), обозначенных как „А“, „В“, „С“: структура „А“ — выращивали слой AlN толщиной 300 nm методом MOCVD, „В“ — методом RMS наносился буферный слой AlN толщиной 60 nm, а затем методом MOCVD выращивался слой AlN толщиной 300 nm, „С“ — выращивали методом RMS только слой AlN толщиной 60 nm.

Подложки NP-Si(100) изготавливались по технологии Wostec путем травления в растворе KOH аналогично [13] и имели V-образные наноканавки, со средним периодом около 50 nm, высотой ~ 40 nm (рис. 1). Углы наклонов кремниевых склонов составляли около 55° (границы Si(111)). Подложка NP-Si(100) проходила стандартную процедуру очистки, а затем травилась в водном растворе плавиковой кислоты. Процесс нанесения буферного слоя AlN методом RMS проходил в плазменной смеси N<sub>2</sub>/Ag при T = 450°C. Методом MOCVD слои AlN выращивались на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором и индукционно-нагреваемым графитовым подложкодержателем аналогично [14].

Образцы исследовались методами комбинационного рассеяния света (КРС) и атомно-силовой микроско-

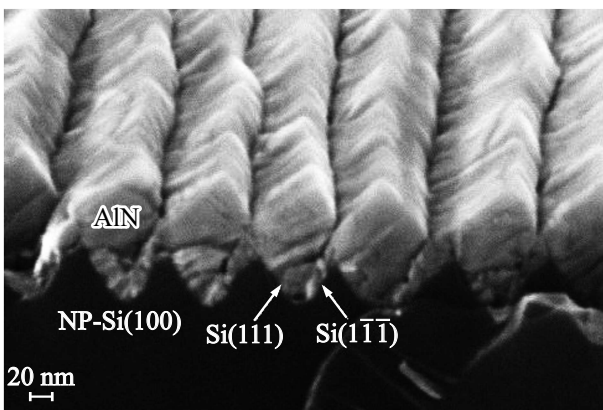


Рис. 1. РЭМ изображения структуры AlN/NP-Si(100) после магнетронного напыления AlN.

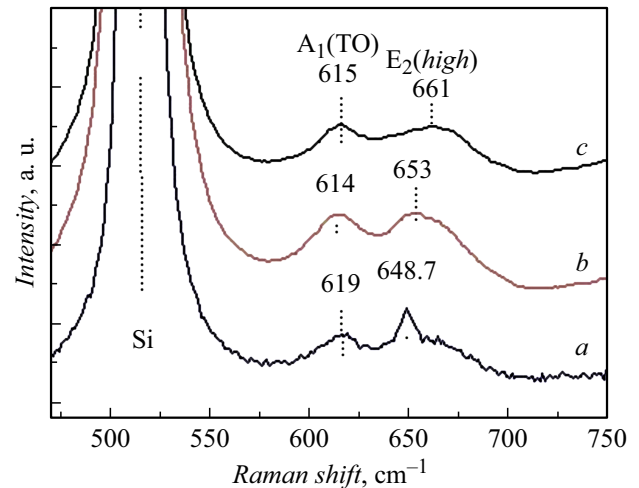


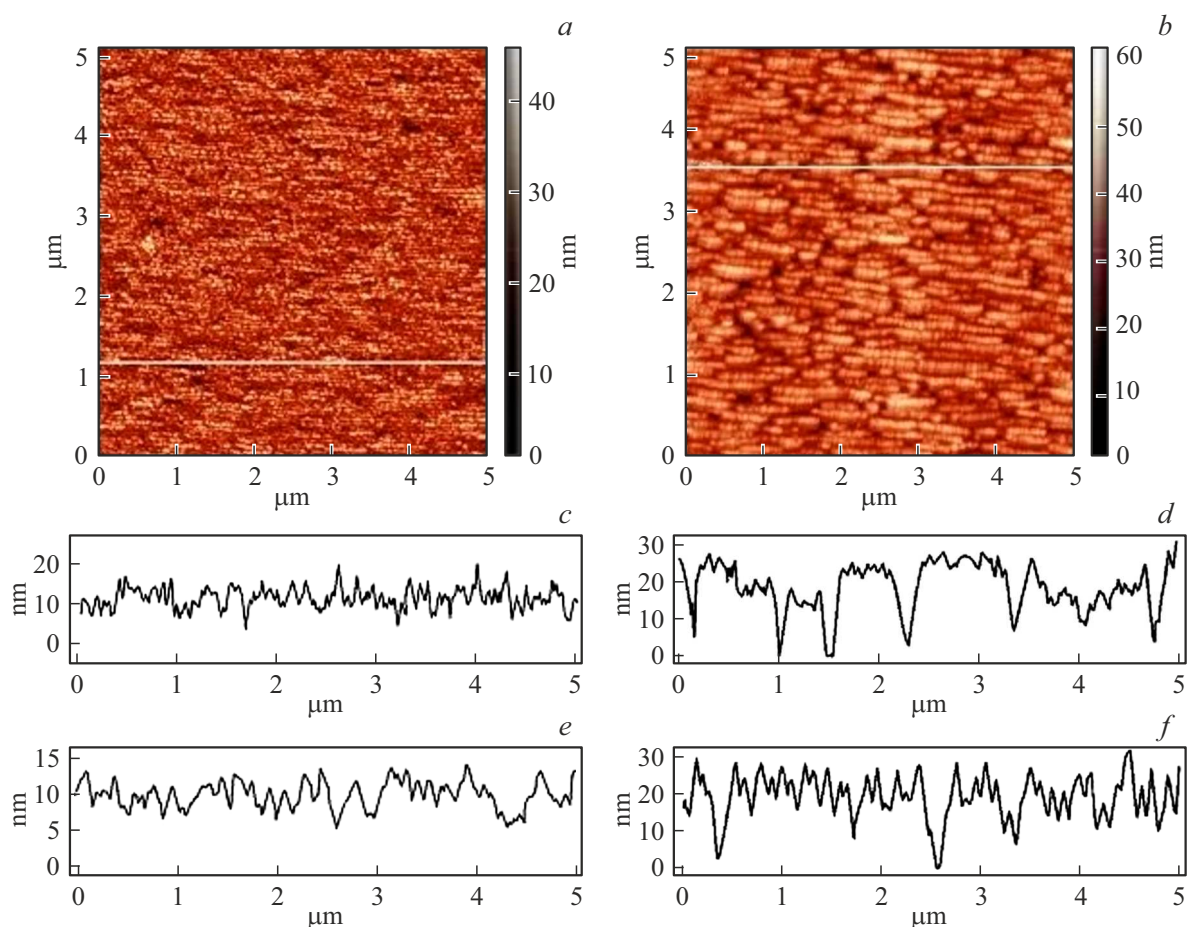
Рис. 2. Спектры КРС структур AlN на подложке NP-Si(100): a — тип „А“, b — тип „В“, c — тип „С“.

пии (АСМ). КРС осуществлялось с помощью рамановского спектрометра JY HORIBA MRS 320. Источником света был гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632.8 nm. Исследования проводились при комнатной температуре аналогично [15]. Измерения морфологии поверхности образцов проводились с помощью АСМ в полуконтактном режиме измерений на сканирующем зондовом микроскопе SolverNEXT аналогично [16].

## 2. Результаты

Изображение слоя AlN, полученного методом RMS, показывает, что слой растет блоками, зарождающаяся на поверхности границы Si(111), причем структура симметричной поверхности NP-Si(100) превращается в асимметричную поверхность слоя AlN (рис. 1). Размер блоков в направлении вдоль наноканавки больше, чем в перпендикулярном (рис.1).

Спектры КРС AlN/Np-Si(100) для структур „А“, „В“ и „С“ после синтеза существенно различались (рис. 2): для структуры „А“ проявлялись пики E<sub>2</sub>(high) — 648.7 cm<sup>-1</sup> и A<sub>1</sub>(TO) — 619 cm<sup>-1</sup>, для структуры „В“ — E<sub>2</sub>(high) — 653.7 cm<sup>-1</sup>, A<sub>1</sub>(TO) — 614 cm<sup>-1</sup> и для „С“ — пики 661 cm<sup>-1</sup> и 615 cm<sup>-1</sup>. Синтез слоя AlN методом MOCVD на подложке с буферным слоем AlN, синтезированным методом RMS (тип „В“), показывает меньшую деформацию растяжения, чем структуры типа „А“. Как известно, положение пика для ненапряженного AlN: E<sub>2</sub>(high) — около 657.0 cm<sup>-1</sup> [17]. Видно, что положение пика линии E<sub>2</sub>(high) для AlN слоев сдвинуто в низкочастотную сторону по отношению к его положению в недеформированном слое. Этот факт свидетельствует в пользу наличия деформации растяжения в AlN в плоскости, параллельной плоскости подложки, а величина сдвига указывает на величину остаточной деформации. Наличие растягивающих деформаций в подслоях AlN,



**Рис. 3.** *a, b* — АСМ изображения поверхности структур; *c–f* — профили поверхности в направлении, параллельном (*c, d*) и перпендикулярном (*e, f*) направлению „наноканавок“: *a, c, e* — тип „А“, *b, d, f* — тип „В“.

выращенных на Si(111), легко понять, если учесть, что параметр решетки для AlN меньше, а коэффициент термического расширения для AlN больше, чем для Si(111), что и приводит к деформации структуры при температуре эпитаксии и ее увеличению при охлаждении до комнатной температуры. Спектр КРС для структуры только со слоем AlN, выращенным методом RMS, содержит пик  $661\text{ см}^{-1}$ , что характеризует сжатие слоя, которое можно связать с проявлением кубической фазы AlN, как отмечается в [18].

### 3. Обсуждение результатов

На рис. 1 можно обнаружить, что зарождение слоя проходит в нескольких направлениях как на границах Si(111) и Si(1–1–1), так и дне канавки Si(100). При зарождении и росте слоев AlN на наноструктурированной подложке Si(100) расположение атомов AlN и Si таково, что они повернуты на  $55^\circ$  относительно друг друга. Межфазная энергия для кубического AlN на Si(100) и гексагонального AlN на кубическом AlN должна быть меньше, чем энергия гексагонального AlN на Si(100), поэтому гексагональный AlN на поверхно-

сти Si(100) предпочтительней формировать через кубическую фазу AlN [18]. В силу этого, тонкий текстурный слой AlN, полученный RMS при низкой температуре, может содержать как гексагональную, так и кубическую фазы, причем кубическая фаза AlN будет находиться в состоянии сжатия слоя [18], что объясняет положение максимума широкого пика  $661\text{ см}^{-1}$ .

Рост слоев AlN методом MOCVD проходит при высокой  $T \sim 1080^\circ\text{C}$  температуре и приводит к образованию только гексагонального слоя.

Поверхность слоя AlN образца „С“ имела выраженный асимметричный характер, присущий блокам полуполярного нитрида алюминия, которые возникают из-за асимметричных свойств подложки NP-Si(100) после бомбардировки ионами  $\text{N}_2$ , как это изложено в [14]. АСМ поверхности показала различие морфологии слоев „А“ и „В“ (рис. 3). Поверхность слоев в направлении, параллельном „наноканавкам“, демонстрирует вытянутые блоки. Размеры блоков в структурах типа „В“ существенно больше, чем для „А“: около  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  и  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$  соответственно (рис. 3, *c, d*). Высота блоков структур „А“ и „В“ составляет 20 и 30 nm соответственно (рис. 3, *c–f*). Различие, по-видимому, связано с большей

длиной пробега адатомов Al в направлении „наноканавок“ по поверхности слоя AlN, выращенного RMS, по сравнению с длиной пробега адатомов непосредственно на подложке NP-Si(100). Действительно, плотность оборванных связей азота в направлении, параллельном „наноканавке“, ниже, чем в перпендикулярном направлении, что вызывает разницу в длинах диффузии вдоль двух направлений ступенчатой поверхности. Применение буферного слоя AlN снижает плотность оборванных связей на поверхности NP-Si(100), что способствует миграции адатомов алюминия. Было замечено, что при зарождении слоя AlN методом RMS в областях „наноканавок“ образовывались воздушные пустоты. Эти пустоты играют ключевую роль в релаксации растягивающих напряжений, подавляя образование трещин верхнего слоя AlN.

Итог: в настоящей работе получен гетероэпитаксиальный рост слоев AlN, выращенных методом MOCVD на наноструктурированных подложках Si(100) с буферным слоем AlN, осажденным методом RMS. В случае симметричных V-образных наноканавок на поверхности Si(100) на противоположных боковых склонах в направлении, перпендикулярно грани Si(111), в методе RMS происходит асимметричный рост блочного слоя AlN в виде микрополосок с наклонной поверхностью. Показано, что длина диффузии атомов Al в направлении, параллельном „наноканавке“, выше, чем в перпендикулярном направлении, что приводит к разным размерам блоков вдоль двух направлений поверхности AlN-слоя. Рамановская спектроскопия показала, что темплект AlN/Si(100), выращенный RMS, находился в состоянии сжатия, а слой AlN, выращенный MOCVD, имел меньшую величину растяжения, чем слой AlN, полученный непосредственно на NP-Si(100) подложке.

## Благодарности

Авторы благодарят В.К. Смирнова за предоставление подложек NP-Si(100).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Kneissl, T.-Y. Seong, J. Han, H. Amano. *Nat. Photonics*, **13**, 233 (2019). DOI: 10.1038/s41566-019-0359-9
- [2] Y. Liu, Y. Cai, Y. Zhang, A. Tovstopyat, S. Liu, C. Sun. *Micromachines*, **11**, 630 (2020). DOI: 10.3390/mi11070630
- [3] M. Feng, J. Wang, R. Zhou, Q. Sun, H. Gao, Y. Zhou, J. Liu, Y. Huang, S. Zhang, M. Ikeda, H. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, H. Yang. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **24**, 1 (2018). DOI: 10.1109/JSTQE.2018.2815906
- [4] Y. Huang, J. Liu, X. Sun, X. Zhan, Q. Sun, H. Gao, M. Feng, Y. Zhou, M. Ikeda, H. Yang. *Cryst. Eng. Comm.*, **22**, 1160 (2020). DOI: 10.1039/C9CE01677E
- [5] Y. Sun, K. Zhou, M. Feng, Z. Li, Y. Zhou, Q. Sun, J. Liu, L. Zhang, D. Li, X. Sun, D. Li, S. Zhang, M. Ikeda, H. Yang. *Light Sci. Appl.*, **7**, 13 (2018). DOI: 10.1038/s41377-018-0008-y.eCollection 2018
- [6] Z. Zhang, J. Yang, D.-G. Zhao, F. Liang, P. Chen, Z.-S. Liu. *Chin. Phys. B*, **32**, 028101 (2023). DOI: 10.1088/1674-1056/ac6b2b
- [7] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L382 (1997). DOI: 10.1143/JJAP.36.L382
- [8] D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, B. Guizal, F. Zhang, S. Okur, M. Monavarian, N. Izyumskaya, V. Avrutin, U. Ozgur, H. Morkoc, J.H. Leach. *J. Appl. Phys.*, **115**, 073510 (2014). DOI: 10.1063/1.4865959
- [9] W.G. Scheibenzuber, U.T. Schwarz, R.G. Veprek, B. Witzigmann, A. Hangleiter. *Phys. Rev. B*, **80**, 115320 (2009). DOI: 0.1103/PhysRevB.80.115320
- [10] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова. *ЖТФ*, **93** (9), 1235 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56211.31-23
- [11] Q. Feng, Y. Ai, Z. Liu, Z. Yu, K. Yang, B. Dong, B. Guo, Y. Zhang. *Superlattices and Microstructures*, **141**, 106493 (2020). DOI: 10.1016/j.spmi.2020.106493
- [12] T. Yamada, T. Tanikawa, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 08JB16 (2013). DOI: 10.7567/JJAP.52.08JB16
- [13] I.-S. Shin, J. Kim, D. Lee, D. Kim, Y. Park, E. Yoon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 060306 (2018). DOI: 10.7567/JJAP.57.060306
- [14] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, С.Н. Родин, Д.С. Кибалов, В.К. Смирнов, ФТП, **55** (4), 356 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50740.9562 [V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, S.N. Rodin, D.S. Kibalov, V.K. Smirnov. *Semiconductors*, **55** (4), 471 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621040035]
- [15] В.Н. Бессолов, Н.Д. Грузинов, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, В.Н. Пантелеев, С.Н. Родин, М.П. Щеглов. *Письма в ЖТФ*, **46** (8), 29 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49305.18215 [V.N. Bessolov, N.D. Gruzinov, M.E. Kompan, V.N. Panteleev, S.N. Rodin, M.P. Shcheglov. *Tech. Phys. Lett.*, **46** (4), 382 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020040185]
- [16] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, Т.А. Орлова, С.Н. Родин, А.В. Соломникова. *ЖТФ*, **92** (5), 720 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52376.12-22 [V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, T.A. Orlova, S.N. Rodin, A.V. Solomnikova. *Tech. Phys.*, **67** (5), 609 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.05.53677.12-22]
- [17] W. Zheng, R. Zheng, F. Huang, H. Wu, F. Li. *Photon. Res.*, **3** (2), 38 (2015). DOI: 10.1364/prj.3.000038
- [18] B. Riah, A. Ayad, J. Camus, M. Rammal, F. Boukari, L. Chekour, M.A. Djouadi, N. Rouag. *Thin Solid Films*, **655**, 34 (2018). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.076